

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-228697

(43)Date of publication of application : 29.08.1995

(51)Int.Cl.

C08G 73/10  
C08L 79/08  
C09J 7/02  
C09J 7/02  
C09J179/08

(21)Application number : 06-018496

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.1994

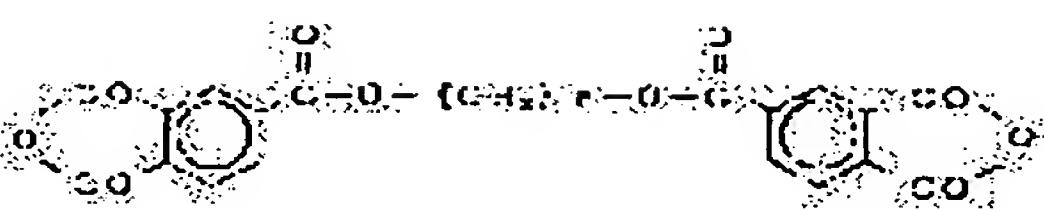
(72)Inventor : TAKEDA SHINJI  
YUSA MASAMI  
MASUKO TAKASHI  
MIYADERA YASUO

## (54) ADHESIVE FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an adhesive film containing a polyimide resin synthesized by reacting tetracarboxylic acid dianhydride with a diamine, capable of performing a heat treatment in adhesion at low temperatures in the same manner as silver paste and useful as an adhesive material for adhesion between IC or LSI and a lead frame.

**CONSTITUTION:** This film contains a polyimide resin synthesized by reacting tetracarboxylic acid dianhydrides containing  $\geq 70\text{mol\%}$  the tetracarboxylic acid dianhydrides of the formula [(n) is 2 to 20] with a diamine (e.g. 1,2-diaminoethane or p-phenylenediamine).



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-228697

(43)公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 73/10	NTF			
C 08 L 79/08	LRC			
C 09 J 7/02	J HL			
	JKD			
179/08	J GE			

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全10頁)

(21)出願番号 特願平6-18496

(22)出願日 平成6年(1994)2月15日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 武田 信司

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 湯佐 正巳

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 増子 崇

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】接着フィルム

(57)【要約】

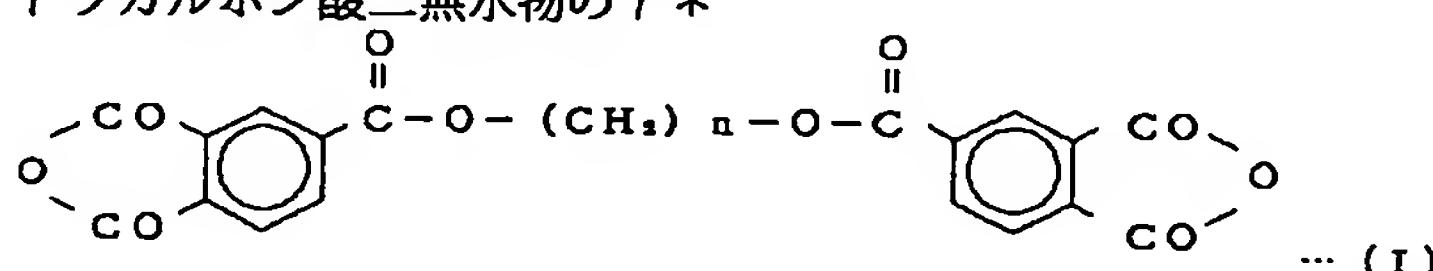
【目的】接着時の熱処理を従来の銀ペーストと同じように比較的低温で行うことのできる、ダイボント用接着フィルムを提供する。

【構成】① (A) 下記の式(I) [式(I)中、nは2~20の整数を示す。] で表されるテトラカルボン酸二無水物、の含量が、全テトラカルボン酸二無水物の7\*

\* 0モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂を含有してなる接着フィルム。

②上記ポリイミド樹脂に加え、熱硬化性樹脂；0.1~200重量部、を含有してなる接着フィルム。

【化1】





ナメチレン) ビス (トリメリテート二無水物) 、 1, 10- (デカメチレン) ビス (トリメリテート二無水物) 、 1, 12- (ドデカメチレン) ビス (トリメリテート二無水物) 、 1, 16- (ヘキサデカメチレン) ビス (トリメリテート二無水物) 、 1, 18- (オクタデカメチレン) ビス (トリメリテート二無水物) 、 等があり、これら2種以上を併用してもよい。

【0008】上記テトラカルボン酸二無水物は、無水トリメリット酸モノクロライド及び対応するジオールから合成することができる。また、全テトラカルボン酸二無水物に対して上記テトラカルボン酸二無水物の含まれる量は、70モル%以上である。70モル%未満であると、接着フィルムの接着時の温度が高くなり好ましくない。

【0009】式(I)のテトラカルボン酸二無水物と共に使用できるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、1, 1-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、1, 1-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレン-1-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレン-1-テトラカルボン酸二無水物、

【0010】2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフ

エニル) ジメチルシラン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メチルフェニルシラン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニルジメチルシリル) ベンゼン二無水物、1, 3-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニレンビス (トリメリテート無水物) 、

【0011】エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス (エキソービシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸二無水物) スルホン、ビシクロ- (2, 2, 2) -オクト (7)-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス [4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルフド二無水物、1, 4-ビス (2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル) ベンゼンビス (トリメリット酸二無水物) 、1, 3-ビス (2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル) ベンゼンビス (トリメリット酸二無水物) 、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物等があり、2種類以上を混合して用いてよい。

【0012】本発明で使用されるジアミンとしては、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウニデカン、1, 12-ジアミノドデカン等の脂肪族ジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジ

アミノジフェニルスルホン、3, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' -ジアミノジフェニルスルフイド、3, 4' -ジアミノジフェニルスルフイド、4, 4' -ジアミノジフェニルスルフイド、

【0013】3, 3' -ジアミノジフェニルケトン、3, 4' -ジアミノジフェニルケトン、4, 4' -ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2' - (3, 4' -ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2' - (3, 4' -ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3' - (1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 4' - (1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4' - (1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフイド、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフイド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン等の芳香族ジアミンを挙げることができる。

【0014】テトラカルボン酸二無水物とジアミンの縮合反応は、有機溶媒中で行う。この場合、テトラカルボン酸二無水物とジアミンは等モル又はほぼ等モルで用いるのが好ましく、各成分の添加順序は任意である。用いる有機溶媒としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、m-クレゾール、o-クロルフェノール等がある。

【0015】反応温度は80℃以下、好ましくは0~50℃である。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇する。この場合、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が生成する。

【0016】ポリイミドは、上記反応物(ポリアミド酸)を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は120℃~250℃で熱処理する方法や化学的方法を用いて行うことができる。120℃~250℃で熱処理する方法の場合、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行なうことが好ましい。この際、ベンゼン、トルエン、キ

シレン等を用いて水を共沸除去してもよい。なお、本発明においてポリイミド樹脂とは、ポリイミド及びその前駆体を総称する。ポリイミドの前駆体には、ポリアミド酸のほか、ポリアミド酸が部分的にイミド化したものがある。

【0017】化学的方法で脱水閉環させる場合は、閉環剤として無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等を用いる。このとき必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を用いてもよい。閉環剤又は閉環触媒は、テトラカルボン酸二無水物1モルに対し、それぞれ1~8モルの範囲で使用するのが好ましい。

【0018】また、接着力を向上させるため、ポリイミド樹脂にシランカップリング剤、チタン系カップリング剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコーン系添加剤等を適宜加えてよい。

【0019】本発明の接着フィルムの製造は、以下のようにする。まずポリイミド樹脂を有機溶媒に溶解する。ここで用いられる有機溶媒は、均一に溶解又は混練できるものであれば特に制限はなく、そのようなものとしては例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン等が挙げられる。次いで、必要に応じ添加剤を加え、混合する

【0020】こうして得たワニスを、例えばポリエチル製シート等のベースフィルム上に均一に塗布し、使用した溶媒が充分に揮散する条件、すなわち、おおむね60~200℃の温度で、0.1~30分間加熱し、接着フィルムとし、通常、使用時にベースフィルムを除去して接着に用いる。

【0021】② 本発明の接着フィルムは、(A)前記式(I)のテトラカルボン酸二無水物、の含量が、全テトラカルボン酸二無水物の70モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂；100重量部に対し、(B)熱硬化性樹脂；0.1~200重量部、を含有してなる接着フィルムでもある。

【0022】ここで、熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂、及び、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物から選ぶ。

【0023】また本発明の接着フィルム、すなわち、熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂である場合の接着フィルムは、

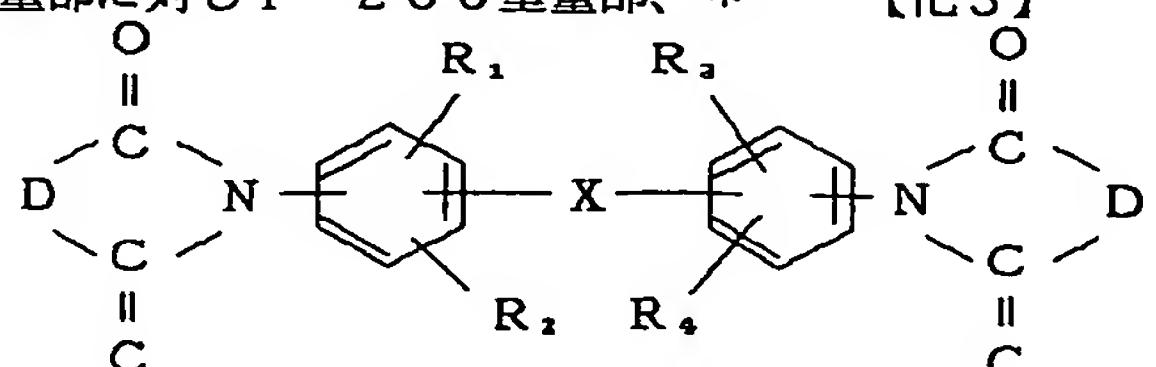
50 (1)式(I)のテトラカルボン酸二無水物、の含量が、

全テトラカルボン酸二無水物の70モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂(A)；100重量部、エポキシ樹脂；0.01～200重量部、フェノール樹脂；エポキシ樹脂100重量部に対し、2～150重量部、及び硬化促進剤；エポキシ樹脂100重量部に対し、0.01～50重量部、を有機溶媒に溶解し、(2)ベースフィルム上に塗布し、加熱する、ことにより製造され、熱硬化性樹脂が、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物である場合の接着フィルムは、(1)式(I)のテトラカルボン酸二無水物、の含量が、全テトラカルボン酸二無水物の70モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂(A)；100重量部、及び1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物；0.1～200重量部、を有機溶媒に溶解し、(2)ベースフィルム上に塗布し、加熱する、ことにより製造される。

【0024】熱硬化性樹脂を含有させた接着フィルムは、熱時の剪断接着力が高くなる特徴がある。しかし、熱時のピール接着力は逆に低下するので、使用目的に応じて、熱硬化性樹脂含有又は非含有の接着フィルムとし、使い分けるとよい。なお、ここで、熱硬化性樹脂とは、加熱により3次元的網目構造を形成し、硬化する樹脂のことである。

【0025】熱硬化性樹脂を含有させる場合、熱硬化性樹脂の量は、ポリイミド樹脂(A)100重量部に対し0.1～200重量部、好ましくは1～100重量部とする。200重量部を越えるとフィルム形成性が悪くなる。

【0026】熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂を選ぶ場合に、用いられるエポキシ樹脂は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を含むもので、硬化性や硬化物特性の点からフェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂が好ましい。このような樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、ビスフェノールFもしくはハロゲン化ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの縮合物、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル等が挙げられる。エポキシ樹脂の量は、ポリイミド樹脂100重量部に対し1～200重量部、\*



(式(II)中、XはO、CH<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、S、C

\*好ましくは5～100重量部で、200重量部を越えるとフィルム形成性が悪くなる。

【0027】用いられるフェノール樹脂は、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するもので、このような樹脂としては例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリ-p-ビニルフェノール、フェノールアラルキル樹脂等が挙げられる。フェノール樹脂の量は、エポキシ樹脂100重量部に対して2～150重量部、好ましくは50～120重量部で、2重量部未満もしくは150重量部を越えると硬化性が不充分となる。

【0028】硬化促進剤は、エポキシ樹脂を硬化させるために用いられるものであれば特に制限はない。このようなものとしては例えば、イミダゾール類、ジシアソジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドラジド、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール-4-テトラフェニルボレート、1,8-ジアザビシクロ

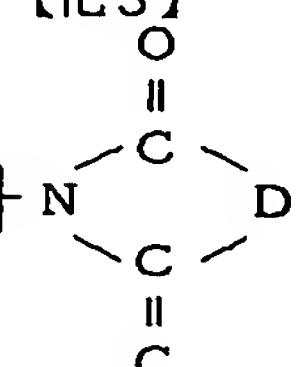
(5,4,0)ウンデセン-7-テトラフェニルボレート等が用いられる。これらは、2種以上を併用してもよい。硬化促進剤の量はエポキシ樹脂100重量部に対し、0.01～50重量部、好ましくは0.1～20重量部で、0.01重量部未満では、硬化性が不充分となり、50重量部を越えると保存安定性が悪くなる。

【0029】このような接着フィルムの製造は、以下のようにする。まずエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド系樹脂を有機溶媒に溶解する。ここで用いられる有機溶媒は、上記材料を均一に溶解又は混練できるものであれば特に制限はなく、先に挙げたジメチルホルムアミド等の溶媒がある。

【0030】次いで、硬化促進剤、及び必要に応じ添加剤を加え、先に述べた手順と同様にして、ワニスを得、これをベースフィルム上に均一に塗布し、加熱して、接着フィルムとする。

【0031】熱硬化性樹脂として、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物を使用する場合、その化合物の例としては、オルトビスマレイミドベンゼン、メタビスマレイミドベンゼン、パラビスマレイミドベンゼン、1,4-ビス(p-マレイミドクミル)ベンゼン、1,4-ビス(m-マレイミドクミル)ベンゼンのほか、下記の式(II)～(IV)で表されるイミド化合物等があ。

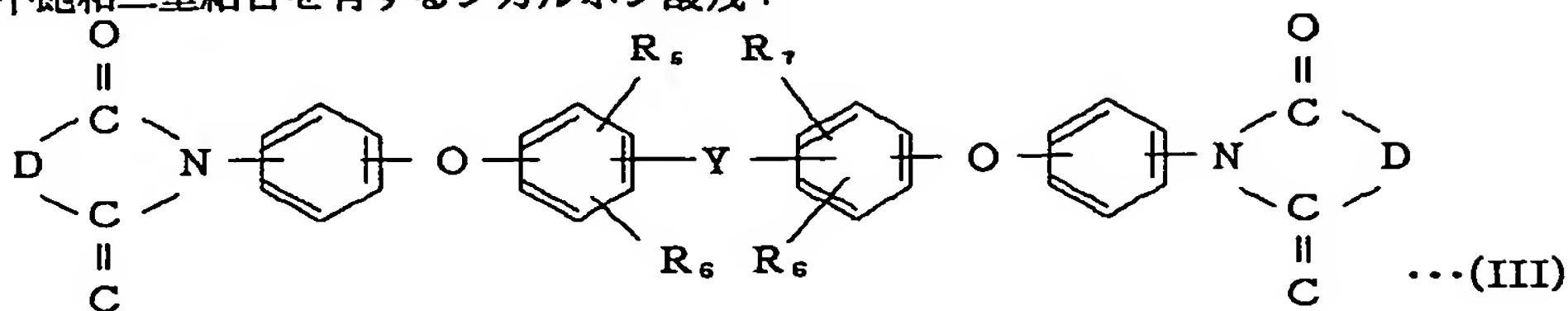
【化3】



... (II)

50 O、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、又はC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を示し、R<sub>1</sub>、

$R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、 $D$ はエチレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残\*

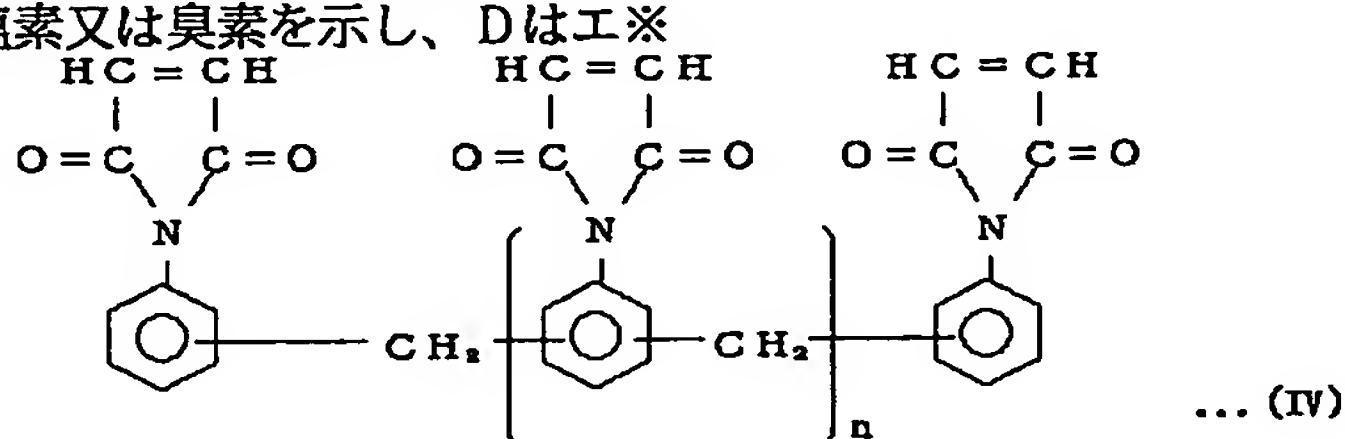


[式 (III) 中、 $Y$ は $O$ 、 $CH_2$ 、 $CF_2$ 、 $SO_2$ 、 $S$ 、 $C$ 、 $O$ 、 $C(CH_3)_2$ 又は $C(CF_3)_2$ を示し、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、 $D$ はエチレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残\*]

\* 基を示す。】  
【化4】

10※チレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す。】

【化5】



[式 (IV) 中、 $n$ は0~4の整数を示す。】

【0032】本発明で用いられるイミド化合物の量は、ポリイミド樹脂100重量部に対して0.1~200重量部、好ましくは1~100重量部である。200重量部を越えるとフィルム形成性が悪くなる。

【0033】式 (II) のイミド化合物としては、例えば、4,4-ビスマレイミドジフェニルエーテル、4,4-ビスマレイミドジフェニルメタン、4,4-ビスマレイミド-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4-ビスマレイミドジフェニルスルホン、4,4-ビスマレイミドジフェニルスルフィド、4,4-ビスマレイミドジフェニルケトン、2,2'-ビス(4-マレイミドフェニル)プロパン、4,4-ビスマレイミドジフェニルフルオロメタン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロー-2,2-ビス(4-マレイミドフェニル)プロパン、等がある。

【0034】式 (III) のイミド化合物としては、例えば、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]フルオロメタン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ケトン、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロー-2,2-ビス(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、等がある。

【0035】これらイミド化合物の硬化を促進するた

め、ラジカル重合剤を使用してもよい。ラジカル重合剤としては、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等がある。このとき、ラジカル重合剤の使用量は、イミド化合物100重量部に対して概ね0.01~1.0重量部が好ましい。

【0036】この場合の接着フィルムの製造は、以下のようにする。まず、ポリイミド樹脂(A)及び上記のイミド化合物をとり、先と同様にして、有機溶媒に溶解し、必要に応じ添加剤を加え、ワニスを得、これをベースフィルム上に均一に塗布し、加熱して、接着フィルムとする。

【0037】IC、LSI等の半導体素子と、リードフレーム、セラミックス配線板、ガラスエポキシ配線板、ガラスポリイミド配線板等の支持部材との間に、本発明で得られた接着フィルムを挟み、加熱圧着すると、両者は接着する。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

合成例 1

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた500mlの四つ口フラスコに、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン41g(0.1モル)及びジメチルアセトアミド150gをとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、1,2-(エチレン)ビス(トリメリテート二無水物)41g(0.1モル)を少量ずつ添加した。室温で3時間反応させたのち、キシレン30gを加え、N<sub>2</sub>ガスを吹き込

みながら 150℃で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去した。その反応液を水中に注ぎ、沈澱したポリマーを濾過により採り、乾燥してポリイミド樹脂 (A<sub>1</sub>) を得た。

【0039】合成例 2

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた 500m<sup>l</sup> の四つ口フラスコに、ビス (4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン 43.2 g (0.1 モル) 及び N-メチル-2-ピロリドン 150 g をとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、室温で、1, 4-(テトラメチレン)ビス(トリメリテート二無水物) 43.8 g (0.1 モル) を加えた。5℃以下で 5 時間反応させ、無水酢酸 20.4 g (0.2 モル) 及びピリジン 15.8 g (0.2 モル) を加え、1 時間室温で攪拌した。この反応液を水中に注ぎ、沈澱したポリマーを濾過により採り、乾燥してポリイミド樹脂 (A<sub>2</sub>) を得た。

【0040】合成例 3

温度計、攪拌機、塩化カルシウム管を備えた 500m<sup>l</sup> \*

表1 配合表

\* の四つ口フラスコに、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン 32.8 g (0.08 モル)、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 5.08 g (0.02 モル) 及びジメチルアセトアミド 100 g をとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、1, 10-(デカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物) 41.8 g (0.08 モル) 及びベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 6.44 g (0.02 モル) を少しずつ添加した。添加終了後、氷浴中で 3 時間、更に室温で 4 時間反応させた後、無水酢酸 25.5 g (0.25 モル) 及びピリジン 19.8 g (0.25 モル) を添加し、2 時間室温で攪拌した。その反応液を水中に注ぎ、沈澱したポリマーを濾過により採り、乾燥してポリイミド樹脂 (A<sub>3</sub>) を得た。

【0041】実施例 1

表1に示す配合表に従い、まず、ワニスを調合した。

【表1】

(単位: 重量部)

材 料	No. 1	No. 2	No. 3
ポリイミド樹脂	A <sub>1</sub> 100部	A <sub>2</sub> 100部	A <sub>3</sub> 100部
溶 媒 (ジメチルアセトアミド)	300	300	300

【0042】このワニスを 30~50 μm の厚さにポリエステルフィルム上に塗布し、80℃で 10 分、つづいて 150℃で 30 分加熱し、3 種類の接着フィルムを得た。

【表2】

表2 ワニスのフィルム形成性

項 目	No. 1	No. 2	No. 3
・ フィルム形成性	○	○	○

なお、表2 (あるいは、後述の表4及び表6)において、フィルム形成性の○、×はそれぞれ下記の意味である。

○: ベトツキがなく、ポリエステルフィルムから容易に剥がすことができる。

×: ベトツキがあり、又はフィルムが脆く、ポリエスティ

★ルフィルムから剥がすことが困難。

【0043】実施例 2

40 表3に示す配合表に従い、No. 4~No. 9 の 6 種類のペースト状混合物 (ただし、No. 8 は比較) を調合した。

【表3】

材 料	No. 4	5	6	7	8	9 (比較)
エポキシ樹脂	YDCN-702 50部	N-865 20部	ESCN-195 10部	N-865 10部	N-865 7部	YDCN-702 100部

13

14

フェノール樹脂	H-1 24	H-1 10	VH-4170 6	VH-4170 6	VH-4170 5	H-1 48
硬化促進剤	2P4MHZ 0.5	TPPK 0.4	2MA-OK 0.1	TPPK 0.5	TPPK 0.7	2P4MHZ 1
ポリイミド樹脂	A <sub>1</sub> 100	A <sub>2</sub> 100	A <sub>3</sub> 100	A <sub>1</sub> 100	A <sub>1</sub> 100	— 0
溶媒	DMAA 400	NMP 200	DMF 100	DMF 100	DMF 67	DMAA 1000

【0044】なお、表3において、種々の記号は下記の意味である。

YDCH-702：東都化成、クレゾールノボラック型エポキシ（エポキシ当量220）

N-865：大日本インキ製、ビスフェノールノボラック型エポキシ（エポキシ当量208）

ESCN-195：日本化薬、クレゾールノボラック型エポキシ（エポキシ当量200）

H-1：明和化成、フェノールノボラック（OH当量106）

VH-4170：大日本インキ、ビスフェノールAノボラック \*

表4 ワニスのフィルム形成性

\* (OH当量118)

DMAA：ジメチルアセトアミド

NMP：N-メチルピロリドン

DMF：ジメチルホルムアミド

【0045】このワニスを30～50μmの厚さにポリエステルフィルム上に塗布し、80℃で10分、つづいて150℃で30分加熱し、接着フィルムを得た。フィルム形成性は、表4に示した。

【表4】

項目	No. 4	5	6	7	8	9(比較)
フィルム形成性	○	○	○	○	○	×

【0046】実施例3

※一スト状混合物を調合した。

表5に示す配合表に従い、No. 9～No. 13の5種類のペ※30 【表5】

表5 配合表

(単位：重量部)

材 料	No. 10	11	12	13	14
ポリイミド樹脂	A <sub>1</sub> 100部	A <sub>2</sub> 100部	A <sub>3</sub> 100部	A <sub>1</sub> 100部	A <sub>1</sub> 100部
イミド化合物	BMDADPM 20	BMDADPM 50	BMPPP 10	BMPPP 50	BMDADPE 30
溶媒	DMAA	DMAA	NMP	DMF	DMAA
その他	BPO 0.1	DCPO 0.2	BPO 0.01	CHPO 0.003	DCPO 0.1

【0047】ただし、表5中の記号は、下記の意味である。

BMDADPM：4, 4' -ビスマレイミドジアミノジフェニルメタン

BMPPP：2, 2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキ

シ)フェニル)プロパン

BMDADPE：4, 4' -ビスマレイミドジアミノジフェニルエーテル

DMAA：ジメチルアセトアミド

NMP：N-メチルピロリドン

DMP : ジメチルホルムアミド

BPO : ベンゾイルパーオキサイド

DCPO : ジクミルパーオキサイド

CHPO : クメンハイドロパーオキサイド

【0048】ワニスを30~50μmの厚さにポリエス\*

表6 ワニスのフィルム形成性

項目	No. 10	11	12	13	14
フィルム形成性	○	○	○	○	○

【0049】試験例 1

実施例1で得られた接着フィルムの剪断接着力を測定すると、表7に示す通りであった。なお、試験方法は、接着フィルムを4×4mmの大きさに切断し、これを4×4mmのシリコンチップと銀メッキ付リードフレームの※

表7 接着フィルムの剪断接着力

\* テルフィルム上に塗布し、80°Cで10分、つづいて150°Cで15分加熱し、接着フィルムを得た。フィルム形成性は、表6に示した。

【表6】

※間に挟み、1000gの荷重をかけて、260°C、3秒間圧着させたのち、プッシュプルゲージを用いて、室温時及び350°C加熱20秒後の熱時に、剪断接着力を測定した。

【表7】

項目	No. 1	No. 2	No. 3
剪断接着力 (kgf/ chip)	室温 12.0	11.3	10.7
	350°C 0.3	0.5	0.4

【0050】試験例 2

実施例2で得られた接着フィルムの剪断接着力を測定すると、表8に示す通りであった。なお、試験方法は、接着フィルムを4×4mmの大きさに切断し、これを4×4mmのシリコンチップと銀メッキ付リードフレームの間に挟み、50gの荷重をかけて、200°C、3分間圧着させたのち、プッシュプルゲージを用いて、室温時及★

表8 接着フィルムの剪断接着力

★び350°C加熱20秒後の熱時に、剪断接着力を測定した。表7及び表8を比較すると、熱硬化性樹脂含有の接着フィルム(No. 4~8)は、熱硬化性樹脂非含有の接着フィルム(No. 1~3)よりも、350°Cにおける剪断接着力が高いことが分かる。

【表8】

項目	No. 4	5	6	7	8	9(比較)
剪断接着力 (kgf/ chip)	室温 10.7	12.7	10.4	12.9	11.8	—*
	350°C 2.1	3.2	1.7	2.0	2.2	—*

\*: フィルムが形成できなかったので、測定不可。

40☆ると、表9に示す通りであった。なお、試験方法は、試

【0051】試験例 3

実施例3で得られた接着フィルムの剪断接着力を測定す☆

【表9】

項目	No. 10	11	12	13	14
剪断接着力 (kgf/ chip)	室温 11.0	13.2	16.6	15.5	10.9
	350°C 1.9	3.0	2.8	2.0	2.5

## 【0052】試験例 4

実施例1及び実施例2で得られた接着フィルムのピール接着力を測定すると、表10に示す通りであった。なお、ピール接着力は、接着フィルムを8×8mmの大きさに切断し、これを8×8mmのシリコンチップと銀メ\*

\* ッキ付リードフレームの間に挟み、1000gの荷重をかけて、300℃、5秒間圧着させたのち、250℃、20秒加熱時に測定した。

【表10】

表10 接着フィルムのピール接着力

項目	No. 1	2	3	4	5	6	7	8	9(比較)
ピール接着力 (kgf/chip) 250℃	2.5	2.2	2.4	1.7	1.2	1.6	2.4	1.8	—*

\*: フィルムが形成できなかったので、測定不可。

表10の結果から、熱硬化性樹脂非含有の接着フィルム (No. 1~3) は熱硬化性樹脂含有の接着フィルム (No. 4~8) よりも、250℃におけるピール接着力が

※高いことが分かる。

## 【0053】

【発明の効果】本発明の接着フィルムは、比較的低温で行うことのできるダイボンド用接着フィルムである。

## フロントページの続き

(72)発明者 宮寺 康夫

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株  
式会社筑波開発研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)5月18日

【公開番号】特開平7-228697

【公開日】平成7年(1995)8月29日

【年通号数】公開特許公報7-2287

【出願番号】特願平6-18496

【国際特許分類第6版】

C08G 73/10 NTF

C08L 79/08 LRC

C09J 7/02 JHL

JKD

179/08 JGE

【F I】

C08G 73/10 NTF

C08L 79/08 LRC

C09J 7/02 JHL

JKD

179/08 JGE

【手続補正書】

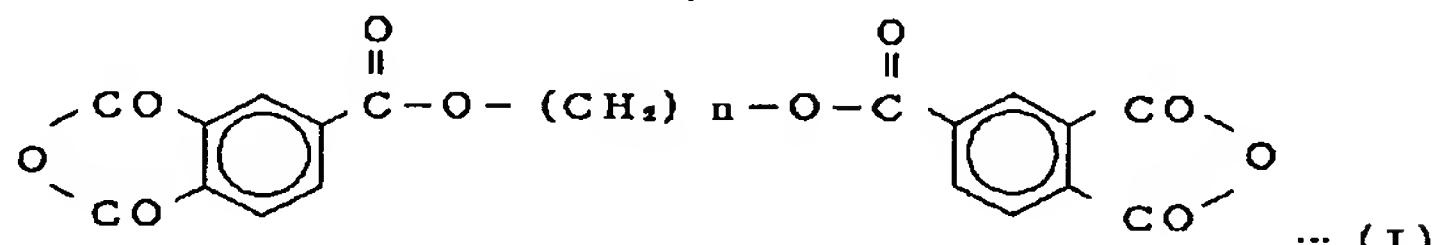
【提出日】平成9年12月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更



(ただし、nは2~20の整数を示す。)で表されるテトラカルボン酸二無水物、の含量が全テトラカルボン酸二無水物の70モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂を含有してなる接着フィルム。

【請求項2】(A)請求項1記載の式(I)で表されるテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物の70モル%以上であるテトラカルボン酸二無

\* 【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】化1の式(I)

【化1】

水物と、ジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂および(B)熱硬化性樹脂を含有してなる接着フィルム。

【請求項3】支持部材に請求項1又は2の接着フィルムを接着させた接着フィルム付き支持部材。

【請求項4】半導体素子を請求項1又は2の接着フィルムで支持部材に接着させてなる半導体装置。